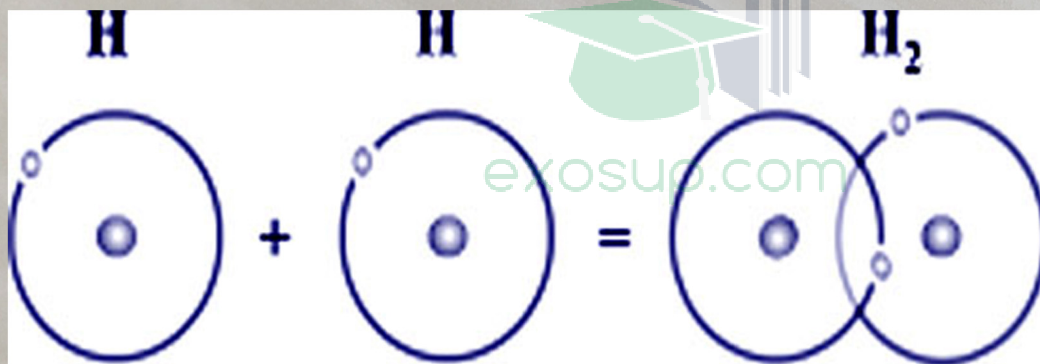
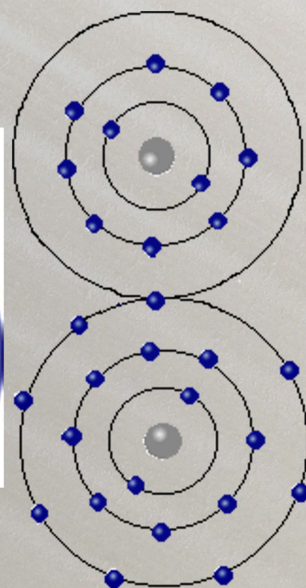
Les TD de 2013/2014 avec correction

SMPC2





Liaison chimique

Email: Clubnajah2013@gmail.com
www.clubnajah.blogspot.com
www.facebook.com/succes.club

متمنياتنا للجميع بالتوفيق والنجاح

2015/2014



تمارين الأعمال التوجيهية لسنة 2014/2013 رفقة التصحيح

من جمع وترتيب نادي النجاح

تشكراتنا لكل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل وأخص بالذكر الطالبة للمساهمة في إعداد هذا العمل آسية عاطف

عن المكتب المسير للنادي



Email: Clubnajah2013@gmail.com

www.clubnajah.blogspot.com

www.facebook.com/succes.club

Assiya ATIF

UNIVERSITE CHOUAÏB DOUKKALI
FACULTE DES SCIENCES
- EL JADIDA -

Année Universitaire 2013/2014

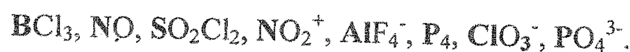
T.D. de Chimie Générale I. Liaison chimique. SMPC1

Objectifs :

- Savoir établir une structure de Lewis.
- Connaître la façon dont s'établissent les liaisons σ et π par recouvrement d'orbitales atomiques.
- Savoir construire le diagramme d'énergie des orbitales atomiques et moléculaires d'une molécule diatomique.
- Savoir interpréter la forme des molécules par l'hybridation des orbitales atomiques.
- Prévoir les formes des molécules en appliquant la méthode VSEPR.
- Savoir prévoir les distorsions des angles de liaisons par rapport aux valeurs théoriques.

- *THEORIE DE LEWIS*

I. Etablir la structure de Lewis des composés suivants et préciser si l'atome central (marqué en gras) respecte la règle de l'octet.



BCl_3, NO, SO_2Cl_2, NO_2^+, AlF_4^-, P_4, ClO_3^-, PO_4^{3-}.

- *THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES*

II. L'intégrale de recouvrement S entre les orbitales 1s et 1s' de la molécule H_2 est égal à 0,623.

1) Exprimer la fonction d'onde $\Psi\sigma s$ qui décrit l'O.M. liante de H_2 en fonction de φ_{1s} et $\varphi_{1s'}$.

2) Donner l'expression de la fonction d'onde $\Psi\sigma s^*$.

3) L'énergie de dissociation de la molécule H_2 est $E_D(H\text{-}H) = 431$ Kj.mol^{-1}.

Calculer en eV la valeur de l'intégrale d'échange β. ($E_{1s} = -13.6$ eV)

III. 1) Rappeler les différents types d'orbitales moléculaires.

2) Construire les diagrammes d'énergie des molécules suivantes: C_2, F_2, CO, BN.

3) En déduire leurs configurations électroniques et leurs ordres de liaison.

4) Indiquer le comportement de ces molécules dans un champ magnétique.

5) Pensez-vous que l'ion C_2^{2-} existe ? Pourquoi ?

6) Dans la série F_2^+, F_2, F_2^-, quelle est l'espèce dont l'énergie de dissociation est la plus élevée? Justifiez votre réponse.



IV. On considère les molécules HF, HCl, HBr et HI.

1. Si la liaison entre l'hydrogène et l'halogène était purement ionique, quelle serait en unité Debye, la valeur du moment dipolaire de chacune de ces molécules.



On donne les longueurs de liaisons en angströms (Å) :

H-F	H-Cl	H-Br	H-I
0,92	1,27	1,40	1,61

2. En fait, on trouve expérimentalement les valeurs suivantes des moments dipolaires exprimées en Debye.

$\mu_{H\text{-}F} = 1{,}82D$ $\quad \mu_{H\text{-}Cl} = 1{,}07D$

$\mu_{H\text{-}Br} = 0{,}79D$ $\quad \mu_{H\text{-}I} = 0{,}38D$

Evaluer le caractère ionique partiel (en pourcentage) ainsi que les valeurs des charges partielles portées par les deux atomes de la série des halogénures d'hydrogène proposés. Conclure.

3. Soit la molécule de bromure d'hydrogène HBr. On choisit l'axe oz comme axe internucléaire.

a) Quelle O.A. des atomes H et Br doit-on combiner pour former l'O.M. de la molécule HBr? Donner l'expression générale de ces O.M. et préciser leur caractère liant, non liant ou anti-liant, σ ou π.

b) Construire le diagramme énergétique de la molécule HBr et donner sa configuration électronique, sachant que l'électronégativité de Br est supérieure à celle de H, et que l'orbitale atomique 4s est très profonde.

c) Quelle est l'orbitale responsable de la liaison H-Br ? Donner son expression, discuter les constantes α et β dans l'expression $\psi = \alpha\, \varphi(H) + \beta\, \varphi(Br)$ où $\varphi(H)$ et $\varphi(Br)$ sont les O.A. concernées des atomes H et Br.

✍ - ***<u>THEORIE DE L'HYBRIDATION</u>***

V. On considère la molécule de silane SiH_4 (Si : Z = 14).

1- Indiquer l'état d'hybridation de l'atome de silicium dans cette molécule.

2- Etablir les expressions des fonctions d'ondes des orbitales hybrides φ_{ti} de l'atome de silicium en fonction des orbitales atomiques pures et des coefficients a_i, b_i, c_i et d_i (i=1,2,3 et 4).

3- Calculer les coefficients a_i, b_i, c_i et d_i des fonctions d'ondes hybrides.

4- Etablir les expressions des fonctions d'ondes des orbitales moléculaires de SiH_4 en fonction des orbitales atomiques hybrides (faites-vous aider par un schéma indiquant les recouvrements des orbitales atomiques hybrides du silicium et les orbitales atomiques pures des hydrogènes).

VI. On considère la molécule **CH_2=CH-CO-CN** (les 4 carbones sont numérotés dans l'ordre **C1**, **C2**, **C3** et **C4**).

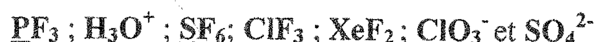
1- Déterminer l'état d'hybridation de chaque carbone.

2- Etablir les fonctions d'ondes des orbitales atomiques hybrides du carbone C4.

3- Schématiser les recouvrements entre les différentes orbitales atomiques dans cette molécule et donner le nombre de liaisons **σ** et **π**.

✍ - ***THEORIE DE GILLESPIE***

VII. En appliquant la théorie de la répulsion des paires électroniques des couches de valence (V.S.E.P.R.) aux molécules et ions suivants:



$\underline{P}F_3$; $H_3\underline{O}^+$; $\underline{S}F_6$; $\underline{Cl}F_3$; $\underline{Xe}F_2$; $\underline{Cl}O_3^-$ et $\underline{S}O_4^{2-}$

- Déterminer la formule de GILLESPIE (**AX_nE_m**) et déduire l'hybridation de l'atome central (atome souligné).
- Prévoir la géométrie autour de l'atome central.

VIII. En appliquant les règles de Gillespie, comparer les valeurs des angles autour de l'atome central (atome souligné) pour les composés :



a) $\underline{N}F_3$, $\underline{P}F_3$ et $\underline{As}F_3$



b) $\underline{O}Cl_2$ et $\underline{O}F_2$.

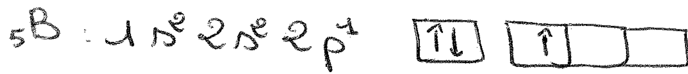
IX. En décrivant leurs géométries respectives, expliquer pourquoi SO_2 possède un moment permanent alors que CO_2 n'en possède pas.



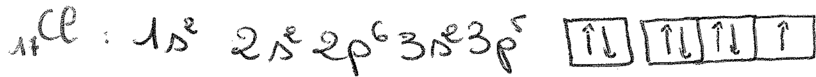
La liaison Chimique T.D

Ex 1 Théorème de lewis :

⊛ BCl_3 : L'atome centrale est $_5B$: on fait la configuration des atomes de la molecule


$_5B$: $1s^2 2s^2 2p^1$

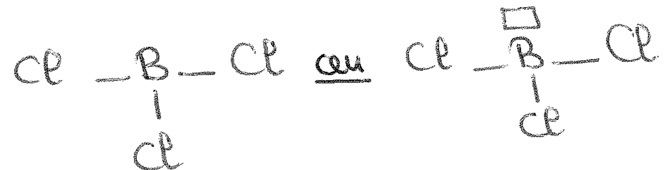
3e- de valence et 1e- célébataires


$_{17}Cl$: $1s^2\ 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

donc BCl_3. J'ai 3 liaisons B_Cl. Donc B doit être sur son état excité ainsi Cl va recevoir 1e- pour compléter sa couche de Valence.


B* :

La structure de lewis :



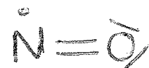
⊛ NO ⇒ $_7N$: $1s^2 2s^2 2p^3$



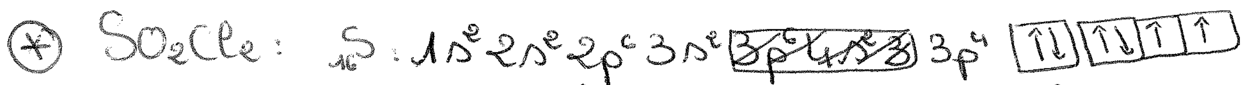
5e- de valence 3e- célébataire


$_8O$: $1s^2 2s^2 2p^4$

O à 2 doublet libre et 2e- célébataires, donc il peut faire deux liaisons



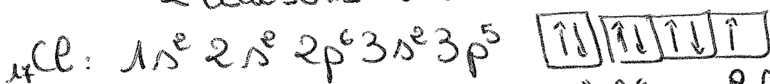
⊛ SO_2Cl_2 : $_{16}S$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ~~$3p^6 4s^2 3$~~ $3p^4$



S a 6e- De valence ⇒ il peut faire jusqu'à 6 liaisons à l'état excité.

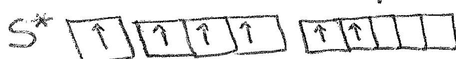

$_8O$: $1s^2\ 2s^2 2p^4$

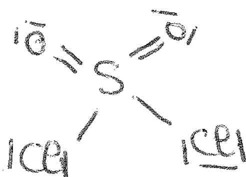
2 liaisons : 2"O" ⇒ 4 liaisons


$_{17}Cl$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6 3s^2 3p^5$

1 liaisons pour Cl : 2"Cl" ⇒ 2 liaisons

on doit donc représenter S sous sa forme excité

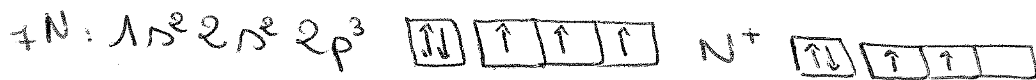

S*



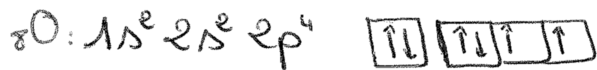


* NO_2^+ L'atome centrale est "N" déficitané d'un é, moins éléctronégativité que "O"

$_7N : 1s^2 2s^2 2p^3$ [↑↓] [↑][↑][↑] N^+ [↑↓] [↑][↑][ ]



$_8O : 1s^2 2s^2 2p^4$ [↑↓] [↑↓][↑][↑]



pour que N^+ fasse 4 liaisons avec 2 "O" il faut exciter



⊛ $AlF_4^{\ominus}$: $_{13}Al : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ⇒ 3e⁻ de valence et 1e⁻ Célébataire

Dans $AlF_4^{\ominus}$, (Al) il faut 4 liaisons

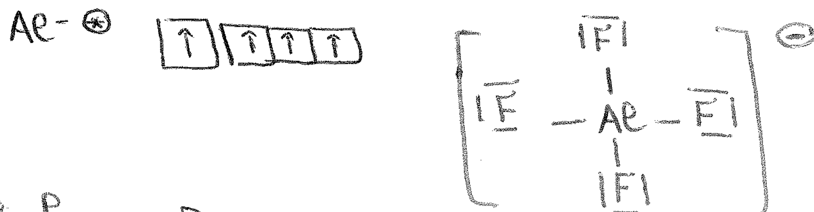
⇒ on ajoute l'é sur Al ⇒ Al^-

$Al^- : 1s^2 .... 3s^2 3p^2$ [↑↓] [↑][↑][ ]



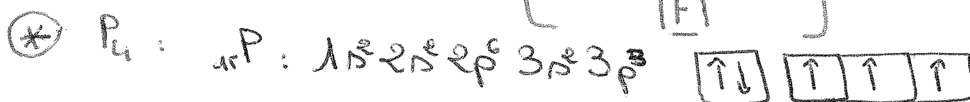
pour que Al^- ait 4e⁻ Célebataire, il doit être exité

Al^{-*} [↑] [↑][↑][↑]

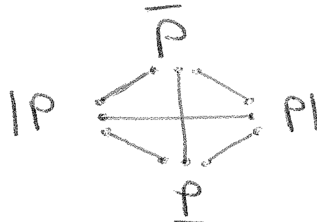




⊛ P_4 : $_{15}P : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ [↑↓] [↑][↑][↑]

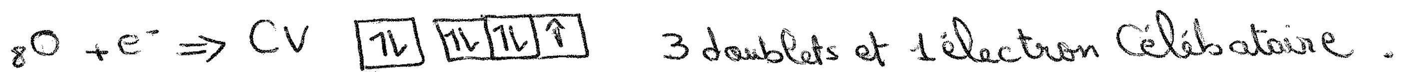


P → fait 3 liaisons avec 3P et 1 doublet libre



⊛ ClO_3^- : "O" est plus électronégativité que "Cl" ⇒ on met la Charge ⊖ sur "O" en lui ajoutant l'électron excedentaire

$_8O + e^-$ ⇒ CV [↑↓] [↑↓][↑↓][↑] 3 doublets et 1 électron Célébataire.

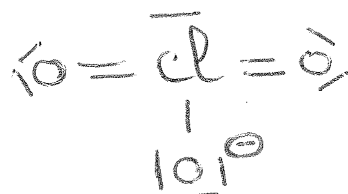


il va faire une liaison simple avec "Cl"

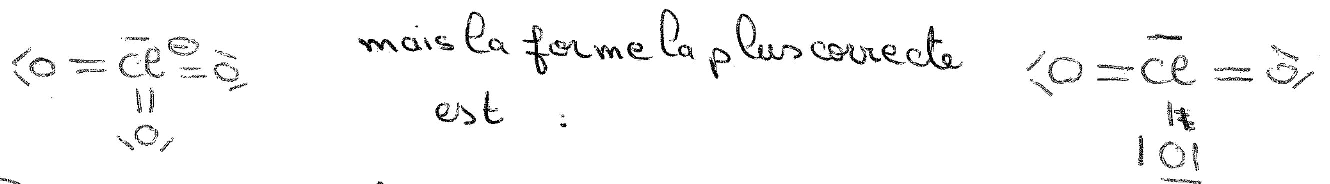
Les autres "O" font des doublets liaison avec "Cl". Donc au total J'aurais 5 liaisons dont "Cl" est l'atome Central.

Cl : [↑↓] [↑↓][↑↓][↑]   Cl* [↑↓] [↑][↑][↑] [↑][↑][ ][ ][ ]



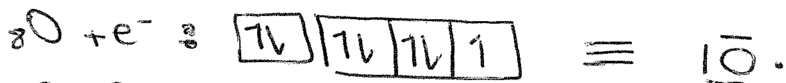


Remarque : puisque χ_O est proche de χ_{Cl} on peut prévoir la Charge ⊖ sur "Cl" et lui ajouter l'é excedentaire Cl^{-*} doit faire 6 liaisons (3 doublets liaison avec "O"



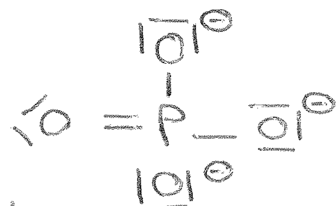
(*) PO_4^{3-} : "O" est plus électronégatif que P. les 3 charges ⊖ sont sur 3 "O"

⇒ on ajoute $3e^-$ à 3 "O"



Ces 3 $|\overline{O}\cdot$ font des simples liaisons avec "P". donc on aura au total 3+2=5 liaisons avec P ⇒ $5e^-$ Célébataires.





Règle de l'octet : tout atome cherche à acquérir la structure du gaz rare le plus proche dans le T.P ($8e^-$) Dans notre cas, la règle de l'octet est respectée pour les molecules : NO_2^+, P_4, $AlF_4^{\ominus}$

⇒ Ex 2 | Théorème des orbitales moleculaires :

(1) - pour l'OM liante H_2 on a : $\varphi_L = C\,\mathcal{C}_{1s} + C'\,\mathcal{C}_{1s'}$

$\int_{espace} \varphi_L^2 \, dV = 1$, les fonctions $\mathcal{C}_{1s}$ et $\mathcal{C}_{1s'}$ sont normée, l'intégrale de recouvrement $S = \int \mathcal{C}_{1s}\mathcal{C}_{1s'} \, dV$. on aura :

$$C^2 + C'^2 + 2CC'S = 1 \Rightarrow C = C' = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$\varphi_L = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\mathcal{C}_{1s} + \mathcal{C}_{1s'}) = 0{,}555 (\mathcal{C}_{1s} + \mathcal{C}_{1s'})$$

(2) - $\varphi_{1s}^* = \alpha\,\mathcal{C}_{1s} - \alpha\,\mathcal{C}_{1s'}$: sous les mêmes Conditions de la questions (1) . on aura : $\alpha^2 + \alpha'^2 + 2\alpha\alpha' S = 1$

$$\alpha = \alpha' = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} \Rightarrow \psi^*_{\sigma_{1s}} = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}(\varphi_{1s} - \varphi_{1s'})$$

$$\psi^*_{\sigma_{1s}} = 1{,}15(\varphi_{1s} - \varphi_{1s'}).$$

③ – Expression de E_{1s}, Valeur propre de l'hamiltonien $\Rightarrow H\Psi = E\Psi$

$$\int \psi^*_{\sigma_{1s}} H \psi_{\sigma_{1s}} \, dV = \int \psi^*_{\sigma_{1s}} E_{\sigma_{1s}} \psi_{\sigma_{1s}} \, dV = E_{\sigma_{1s}}$$ où $\psi_{\sigma_{1s}}$ est normée

$$E_{\sigma_{1s}} = \int \frac{1}{\sqrt{2(S+1)}}(\varphi^*_{1s} + \varphi^*_{1s'}) H \frac{1}{\sqrt{2(S+1)}}(\varphi_{1s} + \varphi_{1s'}) \, dV.$$

$$= \frac{1}{2(1+S)} \int (\varphi^*_{1s} + \varphi^*_{1s'}) H (\varphi_{1s} + \varphi_{1s'}) \, dV$$

$$E_{\sigma_{1s}} = \frac{1}{2(1+S)} \Big[\underbrace{\int \varphi^*_{1s} H \varphi_{1s} \, dV}_{E_{1s}} + \underbrace{\int \varphi^*_{1s'} H \varphi_{1s} \, dV}_{\beta} + \underbrace{\int \varphi^*_{1s} H \varphi_{1s'} \, dV}_{\beta} + \underbrace{\int \varphi^*_{1s'} H \varphi_{1s'} \, dV}_{E_{1s'}}.$$

$$E_{1s} = E_{1s'} \Rightarrow E_{\sigma_{1s}} = \frac{1}{2(1+S)}(2E_{1s} + 2\beta).$$

$$E_{\sigma_{1s}} = \frac{E_{1s} + \beta}{1 + S}$$

dans notre cas, $2e^-$ sur σ_{1s} qui forment H_2

$$E_{H_2} = 2E_{\sigma_{1s}} = \frac{2(E_{1s} + \beta)}{1 + S} = \frac{2}{1 + 0{,}623}(E_{1s} + \beta) = 1{,}23(E_{1s} + \beta).$$

La dissociation de $H_2 \Rightarrow$

$$H_2 \xrightarrow{Ed} 2H : \quad E_D = 2E_H - E_{H_2} = 431 \text{ kJ/mol} = 4{,}44 \text{ eV}$$

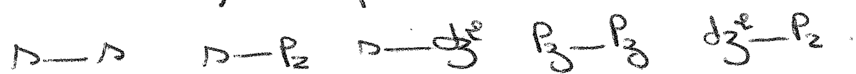
$$\Rightarrow E_{H_2} = 2E_H - E_D = -4{,}44 + 2(-13{,}6) = -31{,}64 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{E_{H_2}}{1{,}23} - E_{1s} = \frac{-31{,}64}{1{,}23} + 13{,}6 = -12{,}1 \text{ eV}.$$

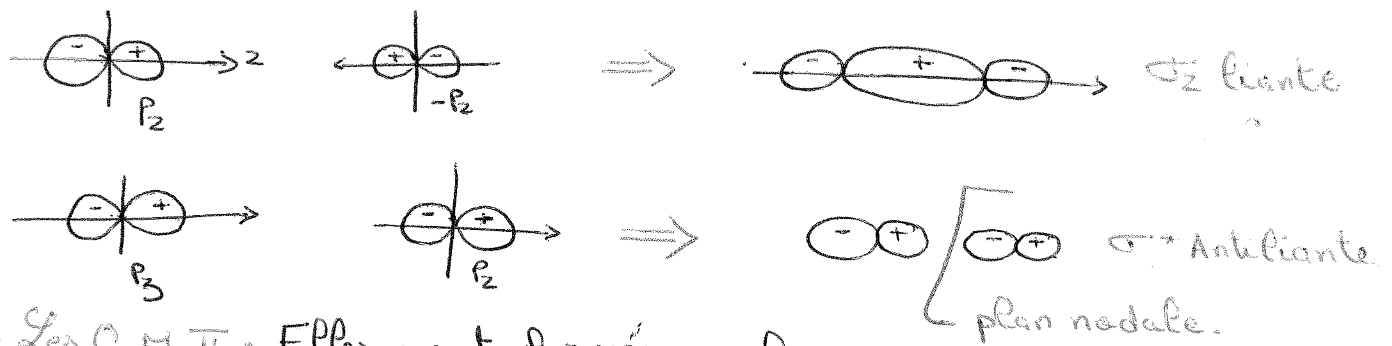
Ex 3

Les différents types d'orbitales moléculaires sont :

– L'O.M. σ : Elles sont formée par le recouvrement d'OA possedant la symetrie de revolution autour de l'axe (Oz axe de la molecule). on parle alors de recouvrement entre les orbitales

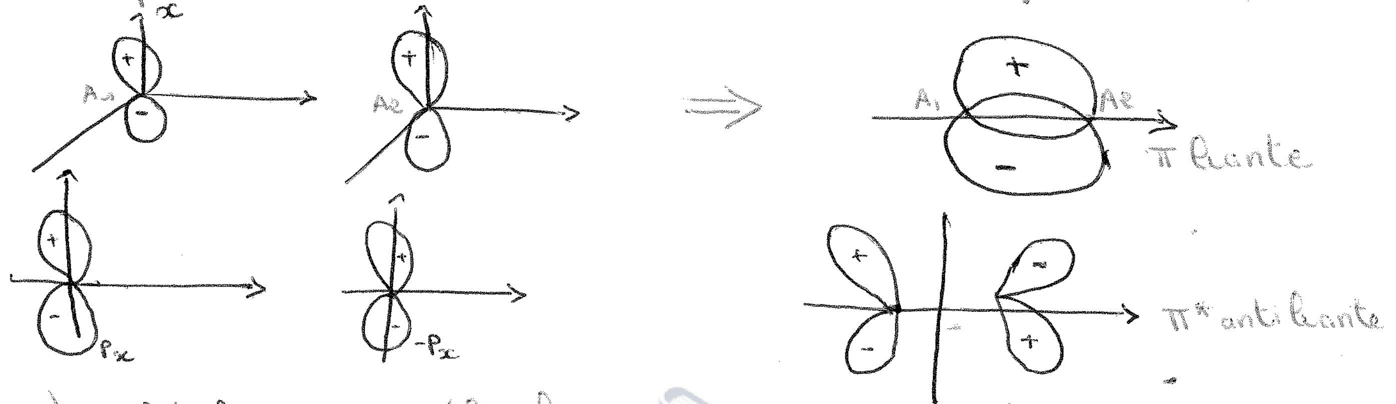


Exemple : p_z—p_z



- Les O.M. π : Elles sont formés par le recouvrement d'OA ayant le même plan nodale, C'est à dire dans directions d'axe parallèles. C'est un recouvrement latérial.

Exemple : Px — Px



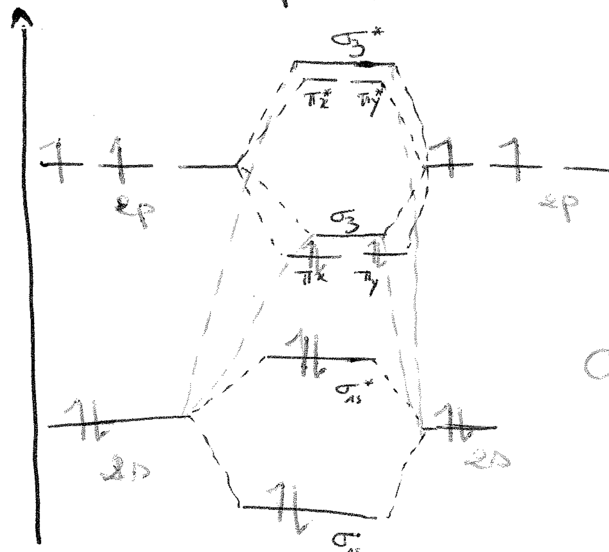
2) - Molécules types A_2 (les éléments de 2ème période). Le diagramme d'énergie est Stable avec l'interaction s—p si Z ≤ 7 est sans interaction s—p si Z > 7.

Pour les éléments de la 3ème période, le diagramme d'énergie est avec interaction si Z ≤ 15 et sans interaction s—p si Z > 15.

pour les molécule type A—B, l'interaction s—p est très fréquente par suite du décalage entre le niveau d'énergie dans 2 atomes, qui resulte de la différence d'éléctronégativité dans 2 atomes.

* pour C_2 : Le diagramme d'énergie est avec interaction s—p car l'écart entre les niveaux d'énergies 2s et 2p est faible.

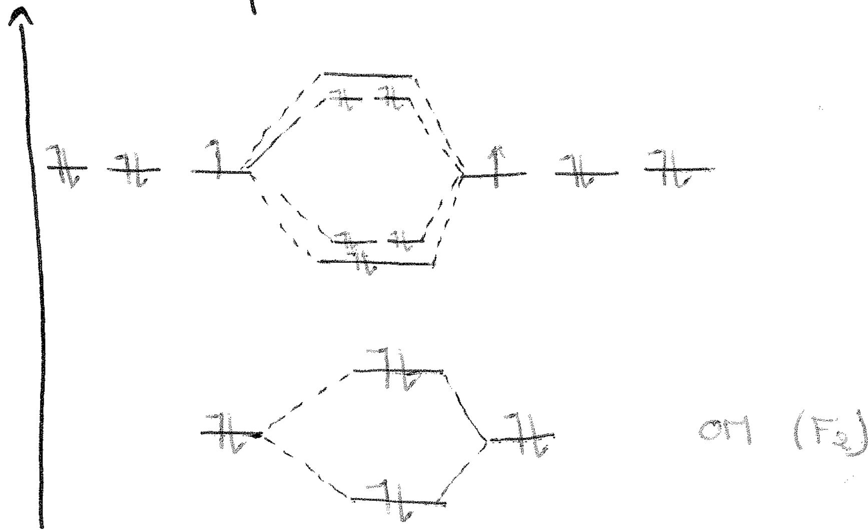
Z = 6 $1s^2 2s^2 2p^2$



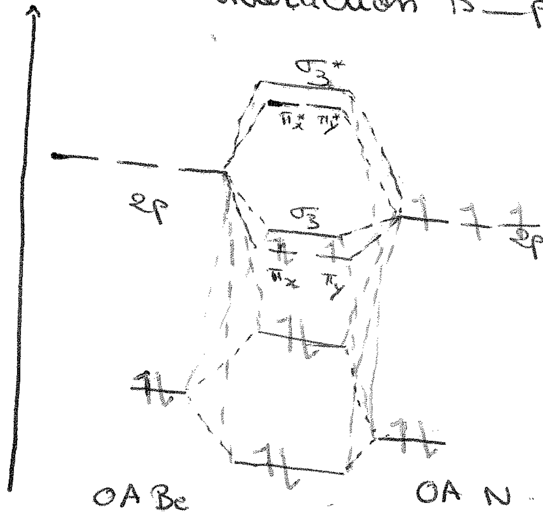
OM C_2



* Molecule F_2 $Z = 9 > 7$ diagramme sans interaction entre 2s et 2p.

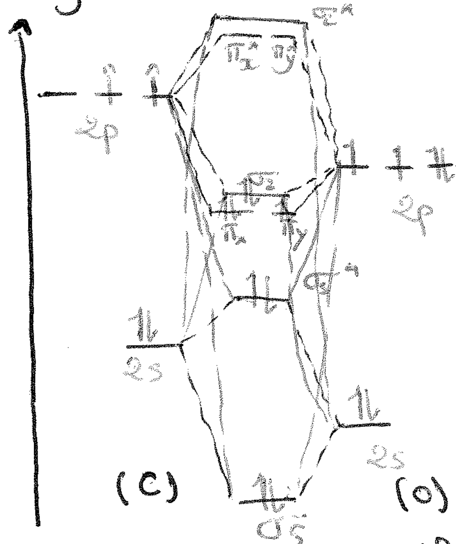


* pour BeN : Be(Z=4) N(Z=7).
diagramme avec interaction s—p :





* CO : C(Z=6) O(Z=8) "O" est plus éléctronégatif que C et le
le diagramme est avec interaction s—p :



3) _ Les Configurations électroniques et l'ordre de liaisons :

* C_2 : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} (\pi_x, \pi_y)^4 \Rightarrow n_l = \frac{1}{2}(6-2) = 2$

* F_2 : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 (\pi_x, \pi_y)^4 (\pi_x^* \pi_y^*)^4 \Rightarrow n_l = \frac{1}{2}(8-6) = 1$

* CO : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} (\pi_x, \pi_y)^4 \sigma_z^2 \Rightarrow n_L = \frac{1}{2}(8-2) = 3$

* BeN : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} (\pi_x, \pi_y)^3 \Rightarrow n_L = \frac{1}{2}(5-2) = 1,5$.

4) - Soit S moment de spin total $S = \sum s_i$ Dans une molecule si $S=0$ la molecule est diamagnétique, si $S \neq 0$, la molecule est paramagnétique. D'aprés le diagramme d'énergie des molecules étudiés on a :

- F_2 : diamagnétique $\Rightarrow S=0$
- C_2 : diamagnétique $\Rightarrow S=0$
- CO : diamagnétique $\Rightarrow S=0$
- BeN : paramagnétique $\Rightarrow$ 1è Célébataire.

5) - L'ion C_2^{2-} : Apartir de la configuration électronique de C_2 on déduit celle de C_2^{2-} : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} (\pi_x, \pi_y)^4 \sigma_z^2$

L'indice de liaison $= \frac{1}{2}(8-2) = 3 \neq 0$, Donc C_2^{2-} peut exister.

6) - La série F_2^+, F_2, F_2^-. Apartir de la Conf électronique de F_2. Je déduit Celles de F_2^+, F_2^-, F_2 et je Calcule l'ordre de liaison Correspondant. on aura $N_L(F_2) = 1$ $N_L(F_2^+) = 1,5$

$N_L(F_2^-) = 0,5$.

on sait que plus l'ordre de liaison est grand, plus la liaison est forte, et plus sa longueur diminue et l'énergie de dissociation augmente.

$$d(F_2^+) < d(F_2) < d(F_2^-) \Longrightarrow E_D(F_2^-) < E_D(F_2) < E_D(F_2^+)$$

Ex IV

1) - Dans le cas d'une liaison purement ionique, le moment dipolaire est donner par la relation : $\mu = \delta e . d$; $\delta e = 1$ Car la liaison est purement ionique. J'aurais $\mu_{ionique} = 4,8 \, d \, (D)$ (d en Å)

- HF : $d = 0,92 \longrightarrow \mu_{ionique} = 4,46$.
- H-Cl : $d = 1,27 \longrightarrow \mu_{ionique} = 6,16$
- H-Br : $d = 1,4 \longrightarrow 6,79 = \mu_{ionique}$
- H-I : $d = 1,61 \longrightarrow \mu_{ionique} = 7,81$.



2) - Le pourcentage ionique de la liaison est : $\delta = \frac{\mu_{expérimen}}{\mu_{ionique}}$

Le Calcul de ce support donne :

$\delta_{HF} = 0,408 = 40,8\%$ $\delta_{HBr} = 0,11,6 = 11,6\%$

$\delta_{HCl} = 0,17,3 = 17,3\%$ $\delta_{HI} = 0,048 = 4,8\%$

$\Rightarrow$ Ces molecules sont polaires, les Valeurs de "δ" montrent que le CaraCtère ionique de la liaison diminue de HF à HI, et se fait

dans le même sens que l'éléctronégativité des halogénes.

3) - a/ - Molecule HBr :

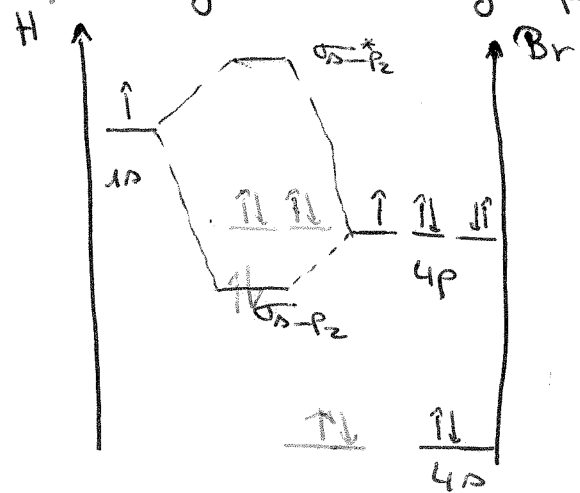
$H = (Z=1) \Rightarrow 1s^1$

$Br = (Z=35) \Rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$

Recouvrement selon Oz $\Rightarrow$ H Br z

4s est une orbitale trés profonde, la seule combinaison possible est entre 1s de "H" et $4p_z$ de "Br"

b/ - diagramme énergétique :



$4s^2 \sigma^2_{s-p_z} 4p_x^2 4p_y^2$

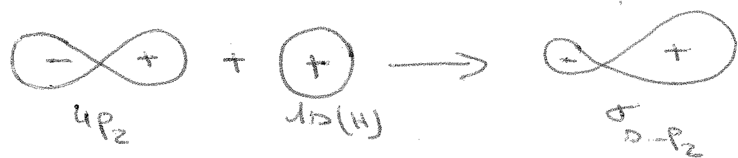
$\equiv$

$4s^2 \sigma^2_{s-p_z} (4p_x 4p_y)^4$



Expressions des fonctions d'ondes : 1s(H) et $4p_z$(Br) sont former une OML σ_{s-p_z} et Antiliante σ^*_{s-p} ; $4p_x$, $4p_y$, $4s^2$ sont des orbitales non liantes

OM.L $\Psi_{\sigma_{s-p_z}} = N(\varphi_{1s}(H) + \lambda\varphi_{4p_z})$ $\lambda > 1$ Car $4p_z$ Contribue plus dans l'orbitale M. σ_{s-p_z}

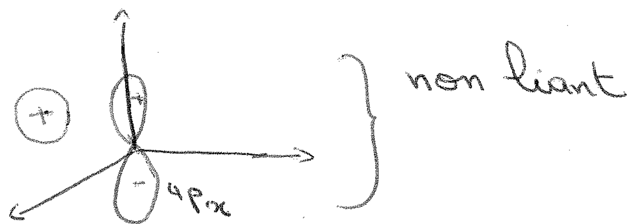


* OM.A $\Psi^*_{\sigma_{s-p_z}} = N'(\varphi_{1s}(H) - \lambda'\varphi_{4p_z}(Br))$

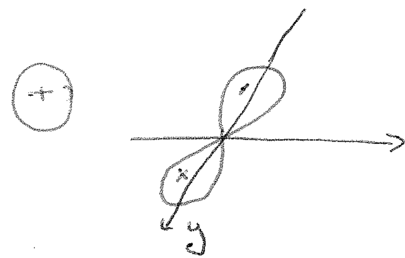
$\lambda' < 1$ Car 1s(H) contribue plus que $4p_z$ de Br dans $\sigma^*_{s-p_z}$

* Orbitales non liants

$1s(H) + P_x$



non liant



nonliant pas derecouvrement $S=0$

C/- $\Psi = \alpha \varphi(H) + \beta \varphi(Br)$

les OA qui contribuent à σ sont $1s(H)$ et $4p_z$ de(Br)

$\Rightarrow \Psi_{\sigma_{s-p_z}} = \alpha \varphi_{1s(H)} + \beta \varphi_{4p_z(H)}$

puisque $4p_z$ contribue plus que $1s$ à σ

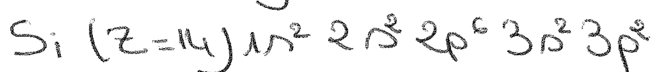
$\Rightarrow \beta > \alpha \Rightarrow \frac{\beta}{\alpha} > 1$ $\beta \neq \alpha$

$\Rightarrow$ il existe un moment dipolaire, en accord avec la Q 1.

V - Théorie de l'hybridation :

1) - L'état d'hybridation

Si $(Z=14)$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ C.V




état exsité :

Donc la molecule est du type sp^3. Donc j'aurais 4 orbitales.

on note t_1, t_2, t_3, t_4

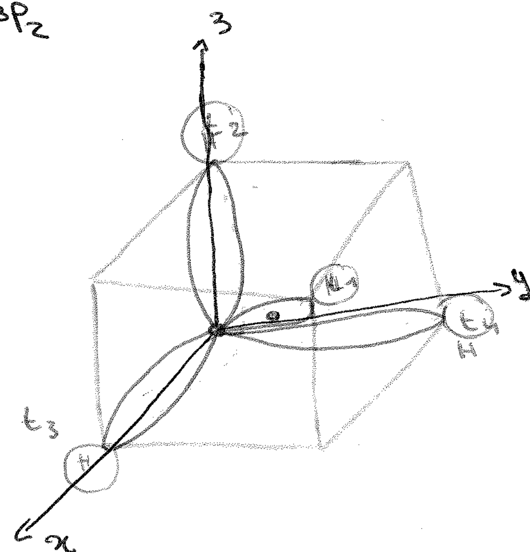
2) - expressions des quatres fonctions hybrides : les orbitales pures se combinent linéairement pour former les O.A.H selon L.C.A.O



$$\begin{cases} \varphi_{t_1} = a_1 \varphi_{3s} + b_1 \varphi_{3p_x} + c_1 \varphi_{3p_y} + d_1 \varphi_{3p_z} \\ \varphi_{t_2} = a_2 \varphi_{3s} + b_2 \varphi_{3p_x} + c_2 \varphi_{3p_y} + d_2 \varphi_{3p_z} \\ \varphi_{t_3} = a_3 \varphi_{3s} + b_3 \varphi_{3p_x} + c_3 \varphi_{3p_y} + d_3 \varphi_{3p_z} \\ \varphi_{t_4} = a_4 \varphi_{3s} + b_4 \varphi_{3p_x} + c_4 \varphi_{3p_y} + d_4 \varphi_{3p_z} \end{cases}$$

3) - La structure de SiH_4

est décrite par 4 OA hybride sp^3 occupées par 4 pairs d'électron liants. L'orbitales "s" joue le même rôle pour les 4 O.H. Deplus, les projections dans OH sur les axes doivent être égales.



Donc d'aprés la symétrie de la molécule SiH_4 on a

- Les coefficients sont tous non nuls.
- les 4 fonctions atomiques hybrides sont équivalentes (les 4 liaisons SiH sont identiques)
- Les O.A 3s a une symétrie sphérique donc elle sera équitablement partagé entre les 4 OH.
- La Contribution des O.A $3p_x, 3p_y, 3p_z$ dans la formation des OA H est identique à un signe prés.

- Calcul des coefficients a_i, b_i, C_i, d_i :

L'OA 3s a Symétrie sphérique $\Rightarrow a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = a$.

φ_{3s} est sphérique, elle présente la même densité électronique dans les 3 direction de l'espace $\Rightarrow$ φ_{3s} Contribue de la même façon pour les 4 OH.

$\Rightarrow \varphi_{3s} = a_1\varphi_{t_1} + a_2\varphi_{t_2} + a_3\varphi_{t_3} + a_4\varphi_{t_4}$



φ_{3s} est normée $\Rightarrow a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2 = 1$

$\Rightarrow 4a^2 = 1 \quad \Rightarrow a = 1/2$

La Contribution des OA $3p_x, 3p_y, 3p_z$ dans les OA H t_1, t_2, t_3, t_4 est identique à un signe prés

* t_1 est orientée dans le sens positif des axes x, y, z

$\Rightarrow b_1 = C_1 = d_1 = K_1$

* t_2 est orientée dans le sens positif de l'axe z et dans le sens (−) dans axes x et y. $\Rightarrow$ ~~$b_2 = c_2 = d_2 = K$~~ $d_2 = -b_2 = -C_2 = K_2$

* t_3 est orientée dans le sens (+) de l'axe x et le sens (−) de y et z

$\Rightarrow b_3 = -C_3 = -d_3 = K_3$

* t_4 est orientée dans le sens positif de l'axe y de sens (−) de x et z $\Rightarrow -b_4 = C_4 = -d_4 = K_4$

$\varphi_{t_1} = a\varphi_{3s} + K_1(\varphi_{3p_x} + \varphi_{3p_y} + \varphi_{3p_z})$

$\varphi_{t_2} = a\varphi_{3s} + K_2(-\varphi_{3p_x} - \varphi_{3p_y} + \varphi_{3p_z})$

$\varphi_{t_3} = a\varphi_{3s} + K_3(\varphi_{3p_x} - \varphi_{3p_y} - \varphi_{3p_z})$

$\varphi_{t_4} = a\varphi_{3s} + K_4(-\varphi_{3p_x} + \varphi_{3p_y} - \varphi_{3p_z})$

D'autres part les fonctions $\mathscr{C}_{t_i}$ sont normée

$\Rightarrow a_1^2 + 3K_1^2 = 1$ identique pour $\mathscr{C}_{t_2}, \mathscr{C}_{t_3}, \mathscr{C}_{t_4}$

$\Rightarrow K_i^2 = \frac{1 - a_1^2}{3}$ $\Rightarrow K_i = \frac{1}{2}$

$\mathscr{C}_{t_1} = \frac{1}{2}(\mathscr{C}_{3s} + \mathscr{C}_{3p_x} + \mathscr{C}_{3p_y} + \mathscr{C}_{3p_z})$

$\mathscr{C}_{t_2} = 1/2(\mathscr{C}_{3s} - \mathscr{C}_{3p_x} - \mathscr{C}_{3p_y} + \mathscr{C}_{3p_z})$

$\mathscr{C}_{t_3} = \frac{1}{2}(\mathscr{C}_{3s} + \mathscr{C}_{3p_x} - \mathscr{C}_{3p_y} - \mathscr{C}_{3p_z})$

$\mathscr{C}_{t_4} = \frac{1}{2}(\mathscr{C}_{3s} - \mathscr{C}_{3p_x} + \mathscr{C}_{3p_y} - \mathscr{C}_{3p_z})$



Chaque OAH présentent $\frac{1}{4}$ de Caractère s et $\frac{3}{4}$ de Cartère "p"

4) L'axe internucléaire pour les 4 liaisons, part du Silicium vers l'hydrogéne $\Rightarrow$ pour les 4 liaisons Si—H on aura les mêmes fonctions d'onde des OM liants et antiliants

par exemple : $\Psi_{\sigma_{t_1}} = \alpha_1 \mathscr{C}_{t_1}(Si) + \beta_1 \mathscr{C}_{1s}(H)$

$$\Psi_{\sigma_{t_1}^*} = \alpha_1' \mathscr{C}_{t_1}(Si) - \beta_1' \mathscr{C}_{1s}(H)$$

VI - Soit la molécule $\underset{1}{C}H_2 = \underset{2}{C}H - \underset{3}{C}(=\overline{O}) - \underset{4}{C} \equiv N|$

Les 4 Carbones Sont numérotés dans l'ordre C_1, C_2, C_3, C_4

1) C_1 : hybridation sp^2 C_2 : hybridation sp^2

C_3 : hybridation sp^2 C_4 : hybridation sp

2) Le Carbonne C_4 est hybride sp donc les fonctions d'ondes des deux orbitales atomiques hybrides $\mathscr{C}_{t_1}$ et $\mathscr{C}_{t_2}$ peuvent s'exprimer selon L.C.A.O par :

$$\begin{cases} \mathscr{C}_{t_1} = a_1 \mathscr{C}_{2s} + b_1 \mathscr{C}_{2p_z} \\ \mathscr{C}_{t_2} = a_2 \mathscr{C}_{2s} + b_2 \mathscr{C}_{2p_z} \end{cases}$$

2s est sphérique $\Rightarrow a_1 = a_2$

$\mathscr{C}_{2s}$ est normée $(\mathscr{C}_{2s} = a_1 \mathscr{C}_{t_1} + a_2 \mathscr{C}_{t_2})$ $a_1^2 + a_2^2 = 1$

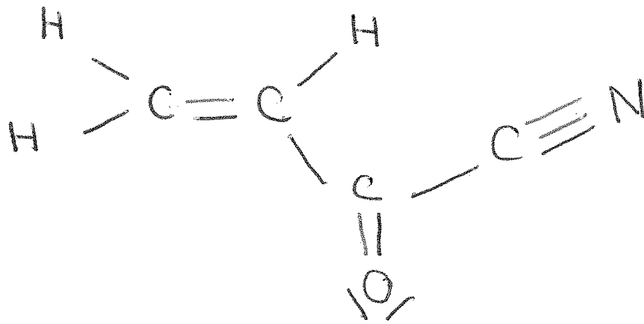
$\Rightarrow a_1 = a_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

t_2 est dans le sens opposé de $t_1 \Rightarrow b_1 = -b_2$

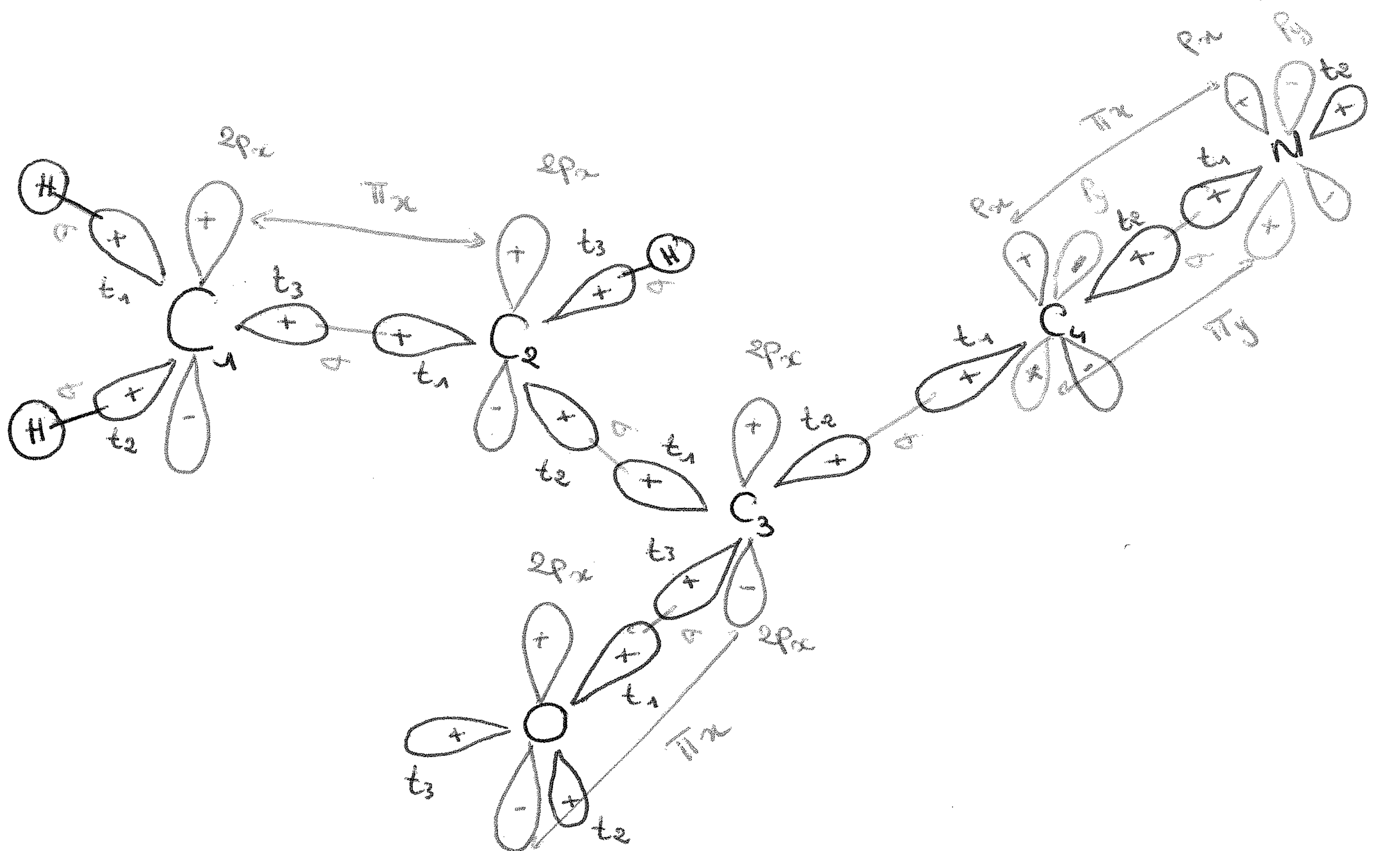
$b_1^2 + b_2^2 = 1 \Rightarrow b_1 = -b_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

$\varphi_{t_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{2s} + \varphi_{2p_z})$

$\varphi_{t_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{2s} - \varphi_{2p_z})$







Pour le recouvrement des OA $t_1(C_1) + 1s(H)$ $t_2(C_1) + 1s(H)$

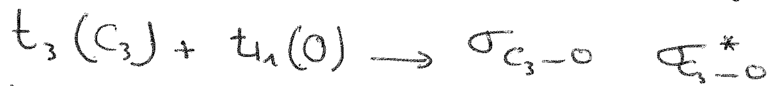
$t_3(C_1) + 1s(H)$

$\Rightarrow 3\sigma_{C-H}$ $3\sigma^*_{C-H}$

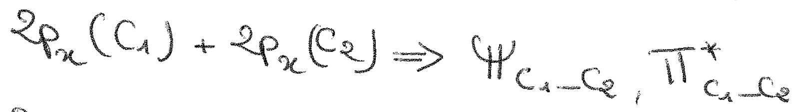

$t_3(C_1) + t_1(C_2) \longrightarrow \sigma_{C_1-C_2} \, , \, \sigma^*_{C_1-C_2}$


$t_2(C_2) + t_1(C_3) \longrightarrow \sigma_{C_2-C_3} \, , \, \sigma^*_{C_2-C_3}$

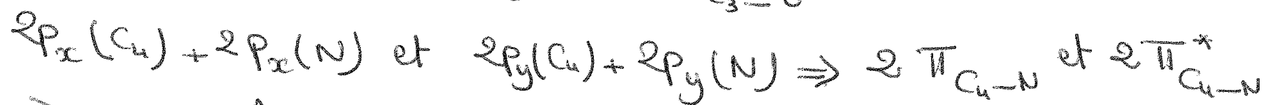

$t_3(C_3) + t_1(C_4) \longrightarrow \sigma_{C_3-C_4} \, , \, \sigma^*_{C_3-C_4}$


$t_3(C_3) + t_1(O) \longrightarrow \sigma_{C_3-O} \quad \sigma^*_{C_3-O}$


$t_2(C_4) + t_1(N) \longrightarrow \sigma_{C_4-N} \quad \sigma^*_{C_4-N}$


$2p_x(C_1) + 2p_x(C_2) \Rightarrow \pi_{C_1-C_2} \, , \, \pi^*_{C_1-C_2}$


$2p_x(C_3) + 2p_x(O) \Rightarrow \pi_{C_3-O} \, , \, \pi^*_{C_3-O}$


$2p_x(C_4) + 2p_x(N)$ et $2p_y(C_4) + 2p_y(N) \Rightarrow 2\,\pi_{C_4-N}$ et $2\,\pi^*_{C_4-N}$

$\Rightarrow$ au total on aura 8 liaisons σ et 4 liaisons π.

$\Rightarrow$ Dans la molecule on a : 30 e⁻ de valence

$\Rightarrow$ on a 12 doublets liants et 3 doublets libres (2 pour l'O et 1 pour N)



VII - Théorie de Gillespie :

$n + m =$
- \+ nombre d'é de valence de A
- \+ nbre de ligand (liaison σ)
- \+ 1é par charge (−)
- − 1é par charge (+)
- − 1é par π

$\frac{n+m}{2}$ = nbre de paire d'é, me donne la géométrie de la molec et le type hybridation.


1) * PH_3 : ${}_{15}P$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ [↑↓] [↑|↑|↑]

$\frac{m+n}{2} = \frac{1}{2}(5+3) = 4$. $n=3$ $m=1$

$\Rightarrow$ molecule type AX_3E_1 base tétraédrique.

Forme de la molecule : Pyramide à base triangulaire

sp^3



H_3O^+	ClO_3^-	SO_4^{2-}
$_8O$ CV $2s^2 2p^4$ O^+ [⇅] [↑][↑][↑] $\frac{n+m}{2} = \frac{1}{2}(6+3-1) = 4$ n=3, m=1 AX_3E_1 Forme de base : tétraédrique	$_{17}Cl$: CV $3s^2 3p^5$ [⇅] [⇅][⇅][↑] $\langle O = Cl - \overline{O}|^-$ (= O) $\frac{m+n}{2} = \frac{1}{2}(7+3-2) = 4$ AX_3E_1 - tétraédrique - pyramide à base triangulaire	$_{16}S$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ $\langle O = S = O \rangle$ (avec $|O|$ en haut et en bas) $\frac{m+n}{2} = \frac{1}{2}(6+4-2) = 4$ AX_4 - tétraédrique - tétraédrique
XeF_2	SF_6	ClF_3
Xe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ CV $5s^2 5p^6$ $\frac{n+m}{2} = \frac{1}{2}(8+2) = 5$ AX_2E_3	$\frac{n+m}{2} = 6$ n=6 m 0 Forme de base : octaédrique Forme de molec : octraedrique sp^3d^2	$\frac{n+m}{2} = 5$ n=3 m=2 - triangulaire plane - En forme de T sp^3d



VIII –

1) – NF_3. L'atome Central est N : $1s^2 2s^2 2p^3$

– trois liaisons σ

– AX_3E_1 : 3 doublets liants et 1 doublet libre qui occupe les plus grand espace

– L'angle $F\hat{N}F < 109$: L'angle de liaison diminue suite à la répulsion de la paire libre (non liant).

– PF_3 et AsF_3

P : [Ne] $4s^2 4p^3$ As : [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$

– 3 liaisons σ

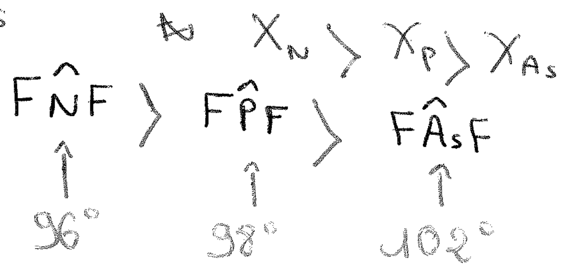
– AX_3E_1 : 3 doublets liants et 1 doublet libre

– Forme, même Chose que NF_3, forme pyramidale à base triangulaire

- L'angle de liaison : $F\hat{P}F < 109$ $F\hat{As}F < 109$

Comparaison : D'aprés les régles de Gillespie, plus l'atome Central est éléctronégatif, plus les angles de liaison sont grands

$\chi_N > \chi_P > \chi_{As}$



$F\hat{N}F > F\hat{P}F > F\hat{As}F$

96° 98° 102°



2) - OF_2 , OCl_2

O : $1s^2 2s^2 2p^4$

- $AX_2E_2 \longrightarrow$ 2 liaisons σ et 2 doublets libre
- Forme en V

même si les 2 molécules ont la même forme, les valeurs des angles de liaison seront différentes suivant l'ordre



$F\hat{O}F < Cl\hat{O}Cl <$

d'aprés les régles du gillespie plus le ligand est éléctronegatif, plus les angles de liaison sont faibles.



IX - SO_2 : $6 + 2 - 2 = \frac{6}{2} = 3$ AX_2E



CO_2 : $4 + 2 - 2 = \frac{4}{2} = 2$ AX_2



$\mu(SO_2) \neq 0$



$\mu(CO) = 0$





